



(51) 国際特許分類6 C07C 63/16, 63/24, 63/26, 63/38, 51/265, 51/47	A1	(11) 国際公開番号 WO98/18750 (43) 国際公開日 1998年5月7日 (07.05.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03908 (22) 国際出願日 1997年10月28日 (28.10.97) (30) 優先権データ 特願平8/287957 1996年10月30日 (30.10.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 諫山 滋(ISAYAMA, Shigeru)[JP/JP] 岡本悦郎(OKAMOTO, Etsuro)[JP/JP] 坂田敏幸(SAKATA, Toshiyuki)[JP/JP] 鈴木 弘(SUZUKI, Hiroshi)[JP/JP] 〒740 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi, (JP) 岩田秀昭(IWATA, Hideaki)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石化エンジニアリング株式会社内 Chiba, (JP)		(74) 代理人 弁理士 柳原 成(YANAGIHARA, Shigeru) 〒105 東京都港区西新橋3丁目15番8号 西新橋中央ビル503号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, ID, JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: PROCESS FOR PREPARING AROMATIC DICARBOXYLIC ACIDS (54)発明の名称 芳香族ジカルボン酸の製造方法 (57) Abstract A process for preparing aromatic carboxylic acids which, using a simple apparatus in a simple manner without causing clogging, can efficiently conduct separation and washing of crystals and can recover a solvent and a catalyst and, in addition, can efficiently conduct solvent replacement. The process comprises: oxidizing an aromatic compound having an alkyl substituent or a partially oxidized alkyl substituent with a gas containing a molecular oxygen in a liquid phase in a catalyst-containing solvent in an oxidation reactor (1) to prepare an aromatic dicarboxylic acid; introducing a slurry containing the resultant aromatic dicarboxylic acid crystals from a slurry receiver (4) or a purification reactor (7) into a centrifuge (5a or 5b) having a filtration section in a solid carrying zone; centrifuging the slurry to separate the slurry into crystals and a liquid; and conducting filtration in the filtration section when the separated crystals move through the solid carrying zone and, at the same time, washing the crystals by bringing the same into contact with a washing liquid and discharging a waste washing liquid from the filtration section.		

(57) 要約

本発明は、簡単な装置を用い、かつ簡単な操作により、目詰まりを起こすことなく、効率よく結晶の分離および洗浄を行うとともに、溶媒や触媒を回収することができ、しかも溶媒置換を効率的に行うことが可能な芳香族カルボン酸の製造方法である。本発明では、酸化反応器 1 において、触媒を含む溶媒中で、アルキル置換基または一部酸化したアルキル置換基を有する芳香族化合物を、分子状酸素含有ガスによって液相酸化して芳香族ジカルボン酸を製造し、スラリー受 4 または精製反応器 7 から得られる芳香族ジカルボン酸の結晶を含むスラリーを、固形物搬出帯域に濾過部を有する遠心分離機 5 a または 5 b に導入し、遠心分離を行って結晶と分離液に分離し、分離した結晶が固形物搬出帯域を移動する際濾過部において濾過を行うとともに、洗浄液と接触させ、洗浄排液を濾過部から排出して結晶を洗浄する。

・ PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載された PCT 加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SD	スーダン
AT	オーストリア	GB	英国	MC	モナコ	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドバ	TG	タンザニア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	ババルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナファソ	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
BS	バハマ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NL	オランダ	YW	ウーランバートル
CG	コンゴ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボワール	KR	韓国	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CN	中国	KG	キルギス	PR	プエルトリコ		
CO	コロンビア	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	LA	ラオス	RS	セルビア		
DD	ドイツ	LC	セント・ルシア	SS	スーダン		
DE	ドイツ	LR	リベリア	ST	セント・トメ・プリンシペ		
EE	エストニア						

明 細 書

芳香族ジカルボン酸の製造方法

5 技術分野

本発明はテレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸の製造方法に関し、さらに詳細には生成する結晶を効率よく分離するようにした芳香族ジカルボン酸の製造方法に関するものである。

10 背景技術

パラキシレンまたはジアルキルナフタレン等のアルキル置換基または一部酸化したアルキル置換基を含有する芳香族化合物を原料とし、これを分子状酸素で液相酸化して、テレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸を製造する方法では、生成する芳香族ジカルボン酸が結晶として析出し、スラリーを形成する。このスラリーは芳香族ジカルボン酸の結晶のほか、触媒および溶媒等を含むため、これらを分離して回収する必要がある。

以下、テレフタル酸の製造方法を例にとって説明すると、パラジアルキルベンゼンの液相酸化によってテレフタル酸を製造する場合、生成するテレフタル酸は母液中に結晶となって析出し、テレフタル酸の結晶を含むスラリーが生成する。

20 このようなスラリーから結晶を回収すると、粗テレフタル酸が得られる。またこうして得られる粗テレフタル酸を溶解し、酸化処理、還元処理等の精製工程を経てテレフタル酸を析出させると、結晶を含むスラリーが得られる。このようなスラリーから結晶を回収すると、精製テレフタル酸が得られる。

上記いずれの場合も、スラリーから結晶を回収する場合、従来はフィルタまたは遠心分離機で固液分離した後、結晶を洗浄液にリスラリーして洗浄し、さらにフィルタまたは遠心分離機で固液分離しており、必要によりこれを何段も繰り返

25

していた。しかしながら、このような方法では工程が複雑で装置が大型化するという問題点がある。

このためこれに代る方法として、ロータリフィルタにより加圧吸引濾過、洗浄、加圧吸引濾過を一度に行う方法が採用されている（特開平1-299618号

5 （対応米国特許No. 5093001））。この方法は円筒状の濾材（濾布）を回転させながら加圧吸引濾過、ケーキの洗浄、加圧吸引濾過、ケーキの剥離を順次行う方法である。この方法では、ロータリフィルタとして一般的なロータリバキュームフィルタを用いてウェットケーキの吸引濾過を行うと、濾液側が負圧になって結晶の析出が起こり目詰まりするのを防止するため、ウェットケーキを加
10 圧して結晶の析出を防止して濾過および洗浄を行うようにしている。

しかしながら、ロータリフィルタではウェットケーキを吸引濾過する場合でも、加圧濾過する場合でも、大型のガス循環設備が必要になる。また溶媒を交換する際には循環ガス中に酢酸が蒸気化してからウェットケーキ部を通過するため、結晶中に酢酸が残留し、効率良く溶媒置換を行うことが困難である。さらにロータ
15 リフィルタでウェットケーキを加圧濾過する場合、装置が加圧されているので、結晶を排出する経路上に圧力を遮断する設備を設置する必要がある。

本発明の目的は、簡単な装置を用い、かつ簡単な操作により、目詰まりを起こすことなく、効率よく結晶の分離および洗浄を行うとともに、溶媒や触媒を回収
20 することができ、しかも溶媒置換を効率的に行うことが可能な芳香族ジカルボン酸の製造方法を提案することである。

発明の開示

本発明の芳香族ジカルボン酸の製造方法は、

触媒を含む溶媒中で、アルキル置換基または一部酸化したアルキル置換基を有
25 する芳香族化合物を、分子状酸素含有ガスによって液相酸化して芳香族ジカルボン酸を製造する方法において、

反応により生成する芳香族ジカルボン酸の結晶を含むスラリーを、固形物搬出帯域に濾過部を有する遠心分離機に導入し、遠心分離を行って結晶と分離液に分離し、

- 5 分離した結晶が固形物搬出帯域を移動する際濾過部において濾過を行うとともに洗淨液と接触させ、遠心力を利用して洗淨排液を濾過部から排出して結晶を洗淨する

芳香族ジカルボン酸の製造方法である。

本発明の方法は、テレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸の製造に適用するのが好ましい。

- 10 本発明の方法において芳香族ジカルボン酸を製造するための酸化原料としては、アルキル置換基または一部酸化したアルキル置換基を有する芳香族化合物（以下、単に酸化原料という場合がある）が使用できる。このような芳香族化合物は単環であっても、多環であってもよい。上記アルキル置換基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基およびイソプロピル基等の炭素数1～4のアルキル基をあげることができる。また一部酸化したアルキル基としては、例えばアルデヒド基、アシル基、カルボキシル基およびヒドロキシアルキル基等をあげることができる。

- 20 アルキル置換基を有する芳香族化合物、すなわちアルキル置換芳香族炭化水素の具体的なものとしては、例えば*m*-ジイソプロピルベンゼン、*p*-ジイソプロピルベンゼン、*m*-シメン、*p*-シメン、*m*-キシレンおよび*p*-キシレン等の炭素数1～4のアルキル基を2個有するジアルキルベンゼン類；ジメチルナフタレン類、ジエチルナフタレン類およびジイソプロピルナフタレン類等の炭素数1～4のアルキル基を2個有するジアルキルナフタレン類；ジメチルビフェニル類等の炭素数1～4のアルキル基を2個有するジアルキルビフェニル類などをあげることができる。

また一部酸化したアルキル置換基を有する芳香族化合物は、上記化合物におけ

るアルキル基が一部酸化されて、上述したようにアルデヒド基、アシル基、カルボキシル基またはヒドロキシアルキル基等に酸化されている化合物である。具体的なものとしては、例えば3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、m-トルイル酸、p-トルイル酸、3-ホルミル安息香酸、4-ホルミル安息香酸およびホルミルナフタレンカルボン酸類等をあげることができる。

これらの酸化原料は単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

本発明の方法においては、重金属化合物および臭素化合物が触媒として用いられるが、それらの化合物としては次のようなものが例示される。すなわち、重金属化合物における重金属としては、例えばコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、ジルコニウム、銅、鉛、ハフニウムおよびセリウム等をあげることができる。これらは単独で、または2種以上を組合せて用いることができるが、特にコバルトとマンガンを組合せて用いるのが好ましい。

このような重金属の化合物としては、例えば酢酸塩、硝酸塩、アセチルアセトナート塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩、および臭化物等をあげることができるが、特に酢酸塩が好ましい。

上記の臭素化合物としては、例えば分子状臭素、臭化水素、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化コバルトおよび臭化マンガン等の無機臭素化合物；臭化メチル、臭化メチレン、ブロモホルム、臭化ベンジル、ブロモメチルトルエン、ジブロモエタン、トリブロモエタンおよびテトラブロモエタン等の有機臭素化合物などをあげることができる。

これらの臭素化合物も単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

本発明において、上記重金属化合物と臭素化合物との組合せからなる触媒は、重金属原子1モルに対して臭素原子0.05～10モル、好ましくは0.1～2モルの範囲からなるものが望ましい。このような触媒は、通常、反応溶媒中の重金属濃度として10～10000ppm、好ましくは100～5000ppmの範囲で用いられる。

本発明の方法は、前記触媒の存在下に、低級脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中で、酸化原料となる芳香族化合物を分子状酸素含有ガスにより液相酸化する。

上記分子状酸素含有ガスとしては、例えば酸素や空気等をあげることができるが、実用的には空気が好ましく用いられる。分子状酸素含有ガスは酸化原料となる芳香族化合物を芳香族カルボン酸に酸化するのに必要な量より過剰に供給する。

5 分子状酸素含有ガスとして空気を使用する場合、酸化原料となる芳香族化合物 1 k g に対して $2 \sim 20 \text{ Nm}^3$ 、好ましくは $2.5 \sim 15 \text{ Nm}^3$ の割合で反応系に供給するのが望ましい。

反応溶媒として使用する低級脂肪族カルボン酸の具体的なものとしては、例えば酢酸、プロピオン酸および酪酸等をあげることができる。低級脂肪族カルボン酸は単独で反応溶媒として使用することもできるし、水と混合して混合物の状態で反応溶媒として使用することもできる。反応溶媒の具体的なものとしては、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸およびこれらの混合物、あるいはこれらの低級脂肪族カルボン酸と水との混合物等をあげることができる。これらの中では、酢酸と水との混合物が好ましく、特に酢酸 100 重量部に対して水 1 ～ 20 重量部、好ましくは 5 ～ 15 重量部を混合した混合物が望ましい。

10 15

反応溶媒の使用量は、液相部における酸化原料となる芳香族化合物 1 重量部に対して $0.5 \sim 70$ 重量部、好ましくは $2 \sim 50$ 重量部、さらに好ましくは $2 \sim 6$ 重量部の範囲、すなわち溶媒量比が $0.5 \sim 70$ 、好ましくは $2 \sim 50$ 、さらに好ましくは $2 \sim 6$ となる量である。

20

本発明の方法においては、反応時間は 180 分～4 分、好ましくは 120 分～6 分、さらに好ましくは 90 分～6 分の範囲で調整される。ここで、酸化反応を連続式に行う場合、上記反応時間は滞留時間である。

反応により生成する芳香族ジカルボン酸は一部が結晶として析出し、一部が溶媒中に溶解した状態のスラリーを形成する。本発明における結晶の分離は、この反応工程で生成するスラリーから結晶を分離する場合と、精製工程で生じるスラ

25

リーから結晶を分離する場合とがある。反応工程で生成するスラリーから結晶を分離すると、粗芳香族ジカルボン酸が得られる。この場合、粗芳香族ジカルボン酸の状態で利用する場合は洗浄液として酢酸等の低級脂肪酸を用いることができる。

- 5 また粗芳香族ジカルボン酸は、水素添加、晶析またはメチルエステル化等の単位操作組み合わせの精製工程を経て、精製芳香族ジカルボン酸となる。精製工程に用いられる溶媒の具体的なものとしては、水または低級脂肪族アルコール等があげられる。酸化反応で得られた粗芳香族ジカルボン酸と酸化反応の溶媒のスラリーで、溶媒を精製工程で用いられる溶媒に置換する場合は、精製工程で用いられる溶媒を洗浄液として用いることができる。
- 10

結晶の分離に使用する遠心分離機は、デカンタ型またはバスケット型など任意の形式のものが使用できるが、デカンタ型が好ましい。いずれの場合も分離帯域において遠心分離を行い、分離した結晶を固形物搬出帯域を経由して搬出し、この固形物搬出帯域において濾過、洗浄を行うように構成したものが使用できる。

- 15 上記の遠心分離機としては、固形物と分離液とに遠心分離する分離帯域と、分離した固形物を搬出する固形物搬出帯域と、分離液を取出す分離液取出部と、分離帯域にスラリーを導入するスラリー供給部と、固形物搬出帯域に設けられた濾過部と、濾過部を通過する結晶に洗浄液を供給する洗浄液供給部と、濾過部を通過した洗浄排液を取出す洗浄排液取出部とを備えたものを使用する。洗浄液供給部は結晶の搬出方向に複数個設けるのが好ましく、この場合後段の洗浄排液取出部と前段の洗浄液供給部を接続し、向流で洗浄を行うように構成するのが好ましい。ここで向流とは、全体として結晶と洗浄液の流れが互に向かい合う流れを形成していれば良く、部分的に洗浄液が結晶に対して直交していたり、並流になっていたとしても良い。
- 20

- 25 上記の遠心分離機による結晶の分離回収方法は、酸化反応工程で得られるスラリー、または精製工程で得られるスラリーをスラリー供給部に供給して、高速回

転する分離帯域において遠心分離により分離液と固形物に分離する。分離液側には溶媒としての低級脂肪酸（酢酸）、これに溶解する触媒、未反応原料、副生物および未析出の芳香族ジカルボン酸等が移行する。固形物側には芳香族ジカルボン酸の結晶とともに一部の母液が移行する。

- 5 分離した分離液を分離液取出部から取出すと同時に、固形物を固形物搬出帯域を通して搬出する。このとき固形物中の母液は濾過部において遠心力により分離される。同時に洗浄液供給部から洗浄液を供給して結晶と接触させたのち濾過部を通して排出し、結晶の洗浄を行う。このとき複数の洗浄液供給部より洗浄液を供給し、複数段にわたって洗浄を繰返すことにより洗浄効果を高めることができる。
- 10 る。また後段の洗浄排液を前段の洗浄液として使用して向流で洗浄することにより、洗浄効果はさらに高まる。

- 上記の洗浄により母液の付着のない結晶が得られる。このとき洗浄液として母液と同じ溶媒を用いる場合は、洗浄排液をそのまま酸化反応器へ戻せるほか、低級脂肪酸は加熱により容易に結晶から分離することができる。また母液中の溶媒
- 15 とは異なる洗浄液を用いる場合、例えば反応工程から得られるスラリーに対して水を洗浄液とする場合は、溶媒交換を行うことができ、回収した結晶はそのまま精製工程に移行し、水に溶解して酸化、還元等の精製を行うことができる。この場合洗浄排液は酢酸等を補給して反応工程に戻すことができる。

- 酸化反応工程では酸化反応器上部に蒸留塔を設け、蒸留塔から出る蒸気を凝縮器で凝縮させて、この凝縮器から得られる凝縮水を洗浄液として用いると、クロ
- 20 ーズドシステムが形成される。

- 上記の遠心分離機における分離帯域での遠心分離による液相と固形物の分離、濾過部における母液の除去、および洗浄排液の排出等はすべて遠心力を利用して行われるため、圧力または温度降下等による結晶の析出はない。このため濾過部の目詰まりを生じることなく、効率よく結晶の分離と溶媒および触媒等の回収と
- 25 が行われる。

以上の通り、本発明の芳香族ジカルボン酸の製造方法によれば、簡単な装置を用い、かつ簡単な操作により、目詰まりを起こすことなく、効率よく結晶の分離および洗浄を行うとともに、溶媒や触媒を回収することができ、しかも溶媒置換を効率的に行うことができる。

- 5 また洗浄液を複数段にわたって供給することにより、洗浄を繰返して行うことができ、これにより洗浄効果を高めることができる。

さらに後段の洗浄排液を前段の洗浄液として用いることにより、向流で洗浄を行うことができ、これによりさらに洗浄効果を高め、少ない洗浄液量で高濃度に溶媒および触媒等を回収することができ、酸化反応に循環使用することが可能になる。

10

図面の簡単な説明

図1は、実施形態のテレフタル酸の製造方法を示す系統図である。

図2は、実施形態の遠心分離機を示す一部の断面図である。

- 15 図3は、他の実施形態の遠心分離機を示す一部の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を図面により説明する。

図1は実施形態のテレフタル酸の製造方法を示す系統図である。

- 20 図1において、1は酸化反応器、2は蒸留塔、3aは凝縮器、3bは凝縮液ドラム、4はスラリー受、5aは第1の遠心分離機、6は溶解槽、7は精製反応器、5bは第2の遠心分離機である。

テレフタル酸の製造方法は、原料供給路11から酸化反応器1に原料としてパラキシレン、溶媒として酢酸、ならびに触媒としてコバルト、マンガンおよび臭素を含む触媒を供給し、酸素導入路12から分子状酸素含有ガスを導入してパラキシレンを酸化し、テレフタル酸を生成させる。生成したテレフタル酸は一部が

25

結晶となって析出し、スラリーとなる。こうして形成されたスラリーは溶媒および触媒を含んだ状態でスラリー取出路 13 からスラリー受 4 に取出される。ここでフラッシュして降圧、降温し、さらに結晶が析出する。フラッシュした蒸気は系路 4 a から取出される。

- 5 酸化反応器 1 で生成する酸化排ガスは、反応熱等により生成する蒸気とともに蒸留塔 2 に入る。ここでは酸化反応器 1 から導入される蒸気および酸化排ガスの熱を利用して蒸留が行われ、原料のパラキシレンおよび溶媒の酢酸は酸化反応器 1 に還流し、一部酢酸を含む蒸気は系路 14 から凝縮器 3 a に入って凝縮し、凝縮液ドラム 3 b に溜められ、その凝縮液の一部は系路 15 から蒸留塔 2 に還流し、
- 10 残りの凝縮液は系路 16 から取出される。

- 遠心分離機 5 a, 5 b では、スラリー受 4 または精製反応器 7 からスラリー供給路 17 a, 17 b を通して供給するスラリーを遠心分離し、洗浄液供給路 18 a, 18 b から洗浄液を供給してテレフタル酸の結晶を洗浄し、分離液取出路 19 a, 19 b から分離液を取出し、ウェットケーキ取出路 20 a, 20 b から
- 15 レフタル酸の結晶であるウェットケーキを取出し、洗浄排液取出路 21 a, 21 b から洗浄排液を取出す。洗浄液としては溶媒（酢酸）または水を使用できるほか、系路 16 から取出される凝縮水を使用することができる。

- ウェットケーキ取出路 20 a から取出されるウェットケーキは粗テレフタル酸の結晶であって、そのまま製品とされる場合もあるが、溶解槽 6 で水などに溶解
- 20 して系路 22 から精製反応器 7 に導入し、ここで酸化および／または還元反応等の精製反応を行うことにより高純度テレフタル酸を析出させることができる。こうして形成されるスラリーを遠心分離機 5 b で遠心分離、洗浄して、ウェットケーキ取出路 20 b から取出されるウェットケーキは高純度テレフタル酸結晶である。

- 25 分離液取出路 19 a から取出される分離液はそのまま酸化反応器 1 に循環し、酸化反応に使用してもよい。また洗浄排液取出路 21 a から取出される洗浄排液

も、溶媒および触媒等を含むので、洗浄液として酢酸を使用する場合はそのまま原料調製用水として利用できる。また水を洗浄液とする場合でも向流洗浄により溶媒および触媒等の濃度を高めた場合は原料調製用水として利用できる。

図2および図3はそれぞれ別の実施形態による遠心分離機を示す一部の断面図であり、理解しやすいように横型として図示されている。

図2において、遠心分離機5はデカンタ型の遠心分離機であって、ケーシング31内に回転分離筒32が高速回転可能に設けられ、その内側に相対回転可能にスクリュコンベア33が設けられている。

回転分離筒32は、分離帯域34となる大径円筒状の大径部35と、固形物搬出帯域36となる円錐状の傾斜部37と、小径円筒状の小径部38とを有する。大径部35は分離液取出路19に接続する溢流口39により液面40を形成するようになっている。傾斜部37および小径部38には多数の通液口41が形成され、その内側には多孔質の濾過体42が設けられて濾過部43を形成している。

スクリュコンベア33は回転分離筒32とほぼ平行になるように大径部44、傾斜部45および小径部46を有し、その外周部から回転分離筒32との間にわずかな間隔47を保つようにスクリュ48が伸びている。スクリュコンベア33の大径部44、傾斜部45および小径部46にはスラリー供給口49および洗浄液供給口50a、50bが形成され、それぞれの内側にスラリー供給部51、および洗浄液供給部52a、52bが形成されている。

ケーシング31には回転分離筒32の傾斜部37および小径部38に対向して、前段および後段の洗浄排液取出口53a、53bが形成され、その内側は洗浄排液取出部54a、54bとなっている。上記の構成は中心線55を中心に回転対称形に形成されている。前段の洗浄排液取出口53aには洗浄排液取出路21(図1の21a、21bに対応)が連絡し、後段の洗浄排液取出口53bには別の洗浄排液取出路21cが連絡し、この洗浄排液取出路21cは前段の洗浄液供給路18cに連絡している。

上記の遠心分離機 5 による結晶の分離回収方法は、酸化反応工程で得られるスラリー、または精製工程で得られるスラリーを、スラリー供給路 17 からスラリー供給部 51 に供給して回転分離筒 32 の大径部 35 に供給し、高速回転する分離帯域 34 において遠心分離により分離液と固形物に分離する。分離液側には溶媒としての酢酸、ならびにこれに溶解する触媒、未反応原料、副生物および未析出のテレフタル酸等が移行する。固形物側にはテレフタル酸の結晶とともに一部の母液が移行する。

分離した分離液を分離液取出路 19 から取出すとともに、固形物を傾斜部 37 および小径部 38 の固形物搬出帯域 36 を通してウェットケーキ取出路 20 から搬出する。このとき固形物中の母液は濾過部 43 において遠心力により分離される。同時に洗浄液供給部 52a、52b から洗浄液を供給して噴射することにより、テレフタル酸の結晶と接触させたのち濾過部 43 を通して排出し、結晶の洗浄を行う。このとき複数の洗浄液供給部 52a、52b から洗浄液を供給し、複数段にわたって洗浄を繰返すことにより洗浄効果を高めることができる。また後段の洗浄排液を洗浄排液取出路 21c から前段の洗浄液供給路 18c に供給して洗浄液として使用することにより向流で洗浄することができ、これにより洗浄効果はさらに高まる。

図 3 では大径部 35 の内側に濾過体 42 が配置されており、分離帯域 34 において液面 40 を維持する程度で分離液を遠心力により濾過体 42 を通して排出するようにしている。これにより分離液とともに流出する結晶を少なくしている。

上記の構成において、場合によっては洗浄液供給口 50a、50b および洗浄液供給部 52a、52b はどちらか一方のみ設けることもできる。この場合濾過体 42 は傾斜部 37 および小径部 38 のどちらか一方に設けることもできる。

上記の洗浄により母液の付着のない結晶が得られる。このとき洗浄液として母液と同じ溶媒を用いる場合は洗浄排液をそのまま酸化反応器 1 へ戻せるほか、低級脂肪酸は加熱により容易に結晶から分離することができる。また母液中の溶媒

とは異なる洗浄液を用いる場合、例えば反応工程から得られるスラリーに対して水を洗浄液とする場合は、溶媒交換を行うことができ、回収した結晶はそのまま精製工程に移行し、水に溶解して酸化、還元等の精製を行うことができる。この場合洗浄排液は酢酸等を補給して反応工程に戻すことができる。

- 5 酸化反応工程では図1のように、酸化反応器1の上部に蒸留塔2を設け、蒸留塔2から出る蒸気を凝縮器3aで凝縮させているので、この凝縮器3aから得られる凝縮水を遠心分離機5の洗浄液として用いると、クローズドシステムが形成される。

- 10 上記の遠心分離機5における分離帯域34での遠心分離による液相と固形物の分離、濾過部43における母液の除去、および洗浄排液の排出等はすべて遠心力を利用して行われるため、圧力または温度降下等による結晶の析出はない。このため濾過部43の目詰まりを生じることなく、効率よく結晶の分離と溶媒および触媒等の回収とを行うことができる。

以下、本発明の実施例について説明する。

15 実施例1

- 図1のテレフタル酸の製造工程におけるスラリー受4から得られるテレフタル酸/酢酸スラリー（テレフタル酸40重量%、120℃）を、2500kg/hの流量で図2に示す遠心分離機5に供給し、遠心分離によりスラリーからテレフタル酸結晶を回収した。原料スラリーの酢酸液中には酸化反応触媒である酢酸コ
- 20 バルトが、金属コバルトとして6kg/h含まれていた。

- 洗浄液として清浄な水を500kg/hで図2の洗浄液供給路18に供給して洗浄を行い、洗浄排液を洗浄排液取出路21cに取出し、これを前段の洗浄液供給路18cに供給して向流で洗浄を行った。このときウェットケーキ取出路20からウェットケーキとして、テレフタル酸995kg/h、水240kg/h、
- 25 酢酸1kg/hおよび触媒金属が0.008kg/h得られた。

実施例2

実施例1において、洗浄液として清浄な酢酸を1000kg/h使用して同様に向流で2段の洗浄を行ったところ、ウェットケーキ取出路20からウェットケーキとして、テレフタル酸995kg/h、酢酸249kg/hおよび触媒金属が0.008kg/h得られた。

- 5 このウェットケーキを乾燥工程に送り、乾燥ケーキとしてテレフタル酸995kg/h、酢酸1kg/hおよび触媒金属が0.008kg/h得られた。

実施例3

- 10 実施例2において、向流洗浄に代えて、洗浄液供給路18および18cからそれぞれ清浄な酢酸を1025kg/h供給して2段の洗浄を行い、それぞれの洗浄排液を洗浄排液取出路21cおよび21から排出したところ、ウェットケーキ取出路20からウェットケーキとして、テレフタル酸995kg/h、酢酸265kg/hおよび触媒金属が0.006kg/h得られた。

実施例4

- 15 テレフタル酸製造工程における精製反応器7の水素添加精製工程から得られるテレフタル酸/水スラリー（テレフタル酸40重量%、100℃）を2500kg/hの流量で図2の遠心分離機5に供給し、遠心分離によりスラリーからテレフタル酸結晶を回収した。原料スラリー中には製品副生成物であるパラトルイル酸が0.8kg/h含まれていた。洗浄液として、清浄な水を500kg/hで
- 20 洗浄液供給路18に供給して洗浄を行い、洗浄排液を洗浄排液取出路21cからそのまま排出し、洗浄液供給路18cには、供給しなかった。このときウェットケーキ取出路20からウェットケーキとして、テレフタル酸995kg/h、水110kg/hおよびパラトルイル酸が0.10kg/h得られた。

比較例1

- 25 実施例1のテレフタル酸/酢酸スラリーを2500kg/hの流量で、濾過部を有しない従来のデカンタ型遠心分離機3機に順次供給して結晶の分離と洗浄を行った。すなわち上記スラリーを第1の遠心分離機に導入して遠心分離し、分離

- した結晶を第3の分離液にリスラリーして第2の分離機で遠心分離し、分離した結晶に清浄な酢酸1000kg/hを混合してリスラリーし、第3の分離機で遠心分離した。第3の遠心分離機の結晶出口からウエットケーキとして、テレフタル酸995kg/h、酢酸260kg/hおよび触媒金属が0.012kg/h
- 5 得られた。

比較例2

- 実施例4のテレフタル酸/水スラリーを2500kg/hの流量で濾過部を有しない従来のデカンタ型遠心分離機に導入し、結晶の分離と洗浄を行った。このとき固形物搬出帯域に清浄な水500kg/h rを噴射してケーキを洗浄した。
- 10 遠心分離機の結晶出口からウエットケーキとして、テレフタル酸995kg/h、水240kg/hおよびパラトルイル酸が0.125kg/h得られた。

産業上の利用可能性

- 本発明の芳香族ジカルボン酸の製造方法は、簡単な装置を用い、かつ簡単な操作により、目詰まりを起こすことなく、効率よく結晶の分離および洗浄を行うとともに、溶媒や触媒を回収することができ、しかも溶媒置換を効率的に行うことができるので、芳香族ジカルボン酸、特にテレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸の製造に好適に利用することができる。
- 15

請 求 の 範 囲

1. 触媒を含む溶媒中で、アルキル置換基または一部酸化したアルキル置換基を有する芳香族化合物を、分子状酸素含有ガスによって液相酸化して芳香族ジカルボン酸を製造する方法において、

反応により生成する芳香族ジカルボン酸の結晶を含むスラリーを、固形物搬出帯域に濾過部を有する遠心分離機に導入し、遠心分離を行って結晶と分離液に分離し、

分離した結晶が固形物搬出帯域を移動する際濾過部において濾過を行うとともに洗淨液と接触させ、遠心力を利用して洗淨排液を濾過部から排出して結晶を洗淨する

芳香族ジカルボン酸の製造方法。

2. 結晶がテレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸である請求の範囲第1項記載の方法。

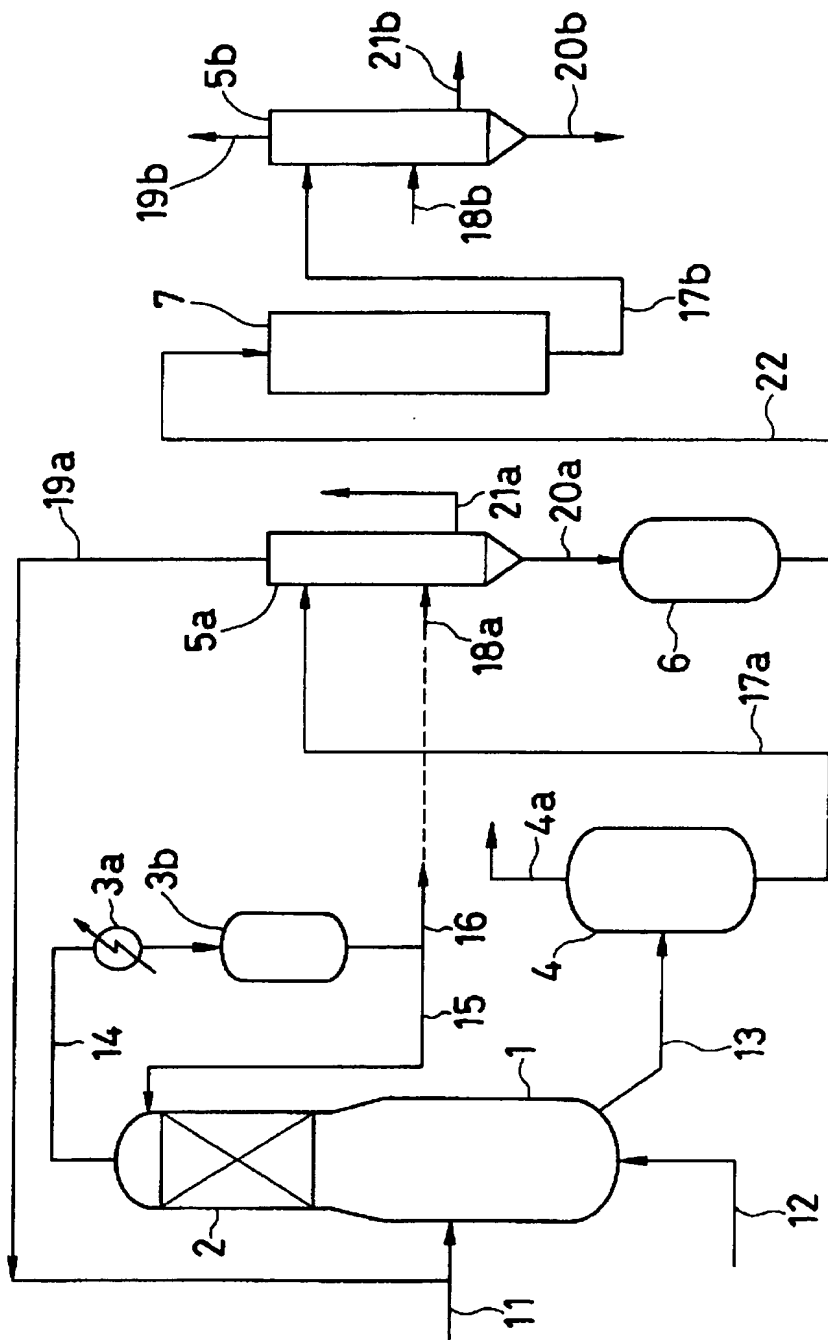
3. 遠心分離機がデカンタ型遠心分離機である請求の範囲第1または2項記載の方法。

4. 洗淨液を複数段にわたって供給し、洗淨を繰返すようにした請求の範囲第1ないし3項のいずれかに記載の方法。

5. 後段の洗淨排液を前段の洗淨液として使用するようにした請求の範囲第4項記載の方法。

$\frac{1}{2}$

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07C63/16, C07C63/24, C07C63/26, C07C63/38, C07C51/265, C07C51/47

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C07C63/16, C07C63/24, C07C63/26, C07C63/38, C07C51/265, C07C51/47

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940 - 1993
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1993
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-176064, A (Mitsubishi Chemical Corp.), July 9, 1996 (09. 07. 96), Claims 1 to 7; page 3, column 3, lines 28 to 36 & US, 5557009, A	1 - 5
Y	JP, 6-65143, A (Teijin Ltd.), March 8, 1994 (08. 03. 94), Claims 1 to 4; page 3, column 3, lines 9 to 21 (Family: none)	1 - 5
Y	JP, 7-155643, A (Alfa-Laval Separation A/S), June 20, 1996 (20. 06. 96) (Family: none)	1 - 5
Y	JP, 59-115451, U (Ishigaki Kiko K.K.), August 4, 1984 (04. 08. 84) (Family: none)	1 - 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 9, 1998 (09. 01. 98)

Date of mailing of the international search report

January 27, 1998 (27. 01. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07C63/16, C07C63/24, C07C63/26, C07C63/38
C07C51/265, C07C51/47

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07C63/16, C07C63/24, C07C63/26, C07C63/38
C07C51/265, C07C51/47

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1940-1993年, 日本国公開実用新案公報1971-1993年
日本国登録実用新案公報1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-176064, A (三菱化学株式会社) 9. 7月. 1996 (09. 07. 96), 請求項1~7, 第3頁第3欄第28~36行 & US, 5557009, A	1-5
Y	J P, 6-65143, A (帝人株式会社) 8. 3月. 1994 (08. 03. 94), 請求項1~4, 第3頁第3欄第9~21行 (ファミリーなし)	1-5
Y	J P, 7-155643, A (アルファラパール、セバレイション、アクチセルスカブ) 20. 6月. 1996 (20. 06. 96) (ファミリーなし)	1-5
Y	J P, 59-115451, U (石垣機工株式会社) 4. 8月. 1984 (04. 08. 84) (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 01. 98

国際調査報告の発送日

27.01.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

脇村 善一

印

4H

9450

電話番号 03-3581-1101 内線 3443